

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158365

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

C08G 59/22

C08K 5/54

C08L 63/00

(21)Application number : 08-324295

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.1996

(72)Inventor : OUNAMI KAZUTO

## (54) LIQUID EPOXY RESIN SEALING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a sealing material capable of remarkably improving the reliability of semiconductors in an acceleration test such as PCT(pressure-cooker test) and T/C (thermal cycle test) and useful for the sealing of a PPGA-type semiconductor in contrast with conventional liquid sealing material giving insufficient reliability compared with a hermetic sealing with a ceramic material.

**SOLUTION:** This liquid epoxy resin sealing material is composed mainly of (A) a liquid epoxy resin, (B) a liquid alkylated diaminodiphenylmethane, (C) a polybutadiene having epoxy group and (D) an inorganic filler. The weight ratios of the components satisfy the following formulas;  $(A)/[(A)+(B)]=0.65$  to  $0.80$ ,  $(C)/[(A)+(B)]=0.02$  to  $0.05$  and  $(D)/[(A)+(B)+(C)+(D)]=0.50$  to  $0.80$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3238340

[Date of registration]

05.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158365

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 59/50

C 0 8 G 59/50

59/22

59/22

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-324295

(22) 出願日 平成8年(1996)12月4日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 湯 一登

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂封止材料

(57) 【要約】

【課題】 PPGA型半導体の封止には液状の封止材料が用いられているが、セラミックスによる気密封止型に比べて信頼性の点で充分でない。PCT（プレッシャークーカードテスト）やT/C（冷熱サイクルテスト）等の促進試験において、半導体の信頼性を大幅に向上できる封止材料を提供する。

【解決手段】 (A) 液状エポキシ樹脂、(B) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(C) エポキシ基を有するポリブタジエン、及び(D) 無機充填材を主成分とする液状エポキシ樹脂封止材料において、各成分の配合割合が重量比で、 $(A) / [(A) + (B)] = 0.65 \sim 0.80$ 、 $(C) / [(A) + (B)] = 0.02 \sim 0.05$ で、且つ  $(D) / [(A) + (B) + (C) + (D)] = 0.50 \sim 0.80$ であることを特徴とする液状エポキシ樹脂封止材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液状エポキシ樹脂、(B) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(C) エポキシ基を有するポリブタジエン、及び(D) 無機充填材を主成分とする液状エポキシ樹脂封止材料において、各成分の配合割合が重量比で、 $(A) / [(A) + (B)] = 0.65 \sim 0.80$ 、 $(C) / [(A) + (B)] = 0.01 \sim 0.05$ で、且つ $(D) / [(A) + (B) + (C) + (D)] = 0.50 \sim 0.80$ であることを特徴とする液状エポキシ樹脂封止材料。

【請求項2】 (A) 液状エポキシ樹脂の少なくとも50重量%の成分の粘度が、 $8 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 以下である請求項1記載の液状エポキシ樹脂封止材料。

【請求項3】 (D) 無機充填材が、(a) 平均粒径 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の球状シリカ、(b) 平均粒径 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下の球状シリカからなり、配合割合が重量比で $(a) / [(a) + (b)] = 0.05 \sim 0.50$ である請求項1記載の液状エポキシ樹脂封止材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の封止に用いられる液状エポキシ樹脂封止材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体実装における低コスト化、高集積化の流れは、従来のトランスファー成形によるDIP（デュアルインラインパッケージ）から、COB（チップオンボード）、PPGA（プラスチックピングリッドアレイ）等の実装形態へと移行している。PPGA型半導体の封止には液状の封止材料が用いられているが、セラミックスによる気密封止型に比べて信頼性の点で充分でない。その原因としては、「パッケージ加工された有機プリント配線板から湿気が侵入する。トランスファー成形によるDIPと異なり、無圧下で液状封止材料を流入し成形するため、気泡が残存し熱ストレスが加わった際にクラックが発生する。封止材料と半導体チップ・有機基板との線膨張係数が異なるために、熱ストレスが加わった際に界面で剥離を生じ湿気の侵入を容易にしてしまう。」等が挙げられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の問題を解決するために鋭意検討を重ねてきた結果、特定のエポキシ樹脂、芳香族ジアミン、エラストマーに無機充填材を配合した組成物が、PCT（プレッシャークッカーテスト）やT/C（冷熱サイクルテスト）等の促進試験において、半導体の信頼性を大幅に向上できる封止材料となることを見だし、完成するに至ったものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(C) エポキシ基を有するポリブタジエン、及び(D) 無機充填材を主成分とする液状エポキシ樹脂封止材料において、各成分の配合割合が重量比で、 $(A) / [(A) + (B)] = 0.65 \sim 0.80$ 、 $(C) / [(A) + (B)] = 0.02 \sim 0.05$ で、且つ $(D) / [(A) + (B) + (C) + (D)] = 0.50 \sim 0.80$ であることを特徴とする液状エポキシ樹脂封止材料であり、有機プリント配線板を用いたPPGA型半導体の信頼性を大幅に向上できるものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる液状エポキシ樹脂において、その成分の50重量%以上は $25^\circ\text{C}$ における粘度が $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。エポキシ樹脂成分の50重量%以上が低粘度のエポキシでないと組成物の粘度が高くなり、PPGAパッケージを液状封止材料で流入封止する際に、気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり、信頼性低下につながるので好ましくない。エポキシ樹脂の粘度測定方法としては、室温で液状の場合、 $25^\circ\text{C}$ においてE型粘度計〔東機産業 製〕で測定し、室温で固形の場合、高温用コーンプレート粘度計を用い $150^\circ\text{C}$ で測定する。

【0006】この要件を満足するエポキシ樹脂であれば、特に限定されるものではないが、具体例を挙げると、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、1, 6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等があり、これらは1種又は混合して用いても差し支えない。

【0007】本発明に用いられる液状のアルキル化ジアミノジフェニルメタンは、ジアミノジフェニルメタンのベンゼン核の水素の1個あるいは2個以上をメチル基、エチル基等、アルキル基で置換したものであり、アルキル基の炭素数が4以下でないと、組成物の粘度が高くなり、パッケージを液状封止材料で流入封止する際に気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり、信頼性低下につながるので好ましくない。この要件を満足するアルキル化ジアミノジフェニルメタンであれば、特に限定するものではないが、具体例を挙げると、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4,

4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等であり、これらは1種又は混合して用いても差し支えない。

【0008】液状エポキシ樹脂(A)と液状アルキル化ジアミノジフェニルメタン(B)の重量配合割合は

$(A) / [(A) + (B)] = 0.65 \sim 0.80$  の範囲にあることが望ましい。 $(A) / [(A) + (B)]$  が0.80を越えると、未反応のエポキシ基が増え、ガラス転移温度等の耐熱性が低下し、冷熱サイクル試験での信頼性が低下するので好ましくなく、また0.65未満だと、組成物の保存性が低下するので好ましくない。

【0009】本発明に用いられるエポキシ基を有するポリブタジエン(C)は、数平均分子量が1000~5000が好ましい。1000未満では可とう性付与の効果が小さくなり、5000を越えると粘度が上昇し、作業性が低下するので好ましくない。またエポキシ基含有率(主鎖付加モル分率%)は、3~10%が好ましい。3%以下では液状エポキシ樹脂(A)との相溶性に欠け、10%を越えると硬化剤と架橋し、海島構造を取らなくなるため低応力化が望めなくなり、可とう性付与効果が小さくなるので好ましくない。エポキシ基を有するポリブタジエン(C)は、重量配合割合で  $(C) / [(A) + (B)] = 0.01 \sim 0.05$  の範囲にすることで、冷熱サイクル試験時に発生する熱ストレスの緩和効果を有する。0.01未満ではストレス緩和の向上効果に乏しく、0.05を越えると、硬化物のガラス転移温度の低下、組成物の粘度上昇、相溶性悪化による硬化物表面への浮き出しが発生するため、好ましくない。

【0010】無機充填剤(D)としては熔融シリカや結晶シリカ等が挙げられる。形状は一般に球状、破碎状等があるが、線膨張係数の低減を狙い、多くの充填剤を添加するためには、球状の充填剤が最も好ましい。無機充填剤(D)は重量配合割合で  $(D) / [(A) + (B) + (C) + (D)] = 0.50 \sim 0.80$  の範囲にあることが望ましい。0.50未満では線膨張係数の低減効果が小さく、0.80を越えると組成物の粘度が上昇 \*

\*し、作業性の低下をきたすので、好ましくない。一般に粒径の小さな充填剤を用いると、樹脂組成物の粘度は上昇し、流動性が低下するため、気泡の巻き込み、充填不良が発生する。一方、粒径の大きな充填剤を用いると、沈降が生じ易くなり、充填剤の分布が不均一になる。充填剤の分布が不均一になると、線膨張係数が各部分で異なったり、充填剤量の少ない上部でクラックが発生し易くなる。又、最大粒径がワイヤー間隔より大きいと、ワイヤー下部への充填不良、ワイヤー変形によるショート不良が発生し易くなる。上記問題を解決するために検討を重ね、粒径の異なるシリカ、すなわち(a)平均粒径0.1~3.0 $\mu$ m、最大粒径10 $\mu$ m以下の球状シリカ、(b)平均粒径4~10 $\mu$ m、最大粒径50 $\mu$ m以下の球状シリカを、重量比で  $(a) / [(a) + (b)] = 0.05 \sim 0.50$  に配合することで、流動性を損なわず、沈降の抑制が可能なることを見いだした。これらの要件を満足するシリカであれば、特に限定するものではなく、(a)、(b)は各々1種又は混合して用いても差し支えない。粒度分布及び平均粒径は、レーザー式(Horiba LA-500)にて測定し、平均粒径はメジアン径とした。本発明の液状封止材料には、前記必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。液状封止材料は各成分、添加物等を3本ロールにて、分散混練し、真空脱法処理をして製造する。

【0011】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

(実施例1) 次の原料を3本ロールにて分散混練し、真空脱泡処理をして液状エポキシ樹脂封止材料を得た。得られたエポキシ樹脂封止材料を用いて、PPGAパッケージを封止し、165℃で3時間、オープンにて硬化して半導体パッケージを得た。また、下記の評価方法により半導体チップ及びプリント基板界面との剥離・クラックの有無、フィラーの沈降を確認し、その結果を表1に示した。

・ビスフェノールF型エポキシ樹脂： (エポキシ当量161、25℃での粘度1.5Pa・s)	100重量部
・3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン：	40重量部
・エポキシ変性ポリブタジエン： (数平均分子量1800、エポキシ当量250)	6重量部
・球状熔融シリカ(1)： (平均粒径6 $\mu$ m、最大粒径48 $\mu$ m)	340重量部
・球状熔融シリカ(2)： (平均粒径0.5 $\mu$ m、最大粒径2 $\mu$ m)	40重量部

【0012】・組成物の粘度：E型粘度計、2.5rpm、25℃

・パッケージへの充填性：80℃にて、PPGAパッケージにディスペンスし、5分後にキャピティへの充填性

を確認した。

・剥離・クラックの有無確認：

(1) 常態(硬化後)

(2) PCT(プレッシャークッカーテスト) 処理

125℃/2.3atm、168時間後

(3) T/C (冷熱サイクルテスト) 処理

-65℃/30分→150℃/30分、1000サイクル後

について、超音波探傷機 (以下SATという) にて、半導体チップ及びプリント基板界面との剥離・クラックの有無を確認した。

・フィラー沈降: 硬化後のパッケージをクロスセクションし、走査型電子顕微鏡 (以下SEMという) にて断面観察を行い、硬化物上部からの沈降を測定した。実施例1のものは剥離・クラックとも認められず、またフィラーの沈降も極僅かであり、良好な信頼性を有していることが判明した。各評価に用いたパッケージ数は10個である。その結果を表1に示す。

【0013】 (実施例2~8、比較例1~8) 表1、2に示した配合処方、これ以外は全て実施例1と同様の方法にて液状エポキシ樹脂封止材料を得て、PPGAパッケージを封止し、その信頼性を評価した。その結果を表1、2に示す。

【0014】 実施例1及びその他で使用した原料は次の物である。

・ビスフェノールF型エポキシ樹脂: (大日本インキ化学工業 (株) 製、EXA-830LVP、エポキシ当量161、25℃での粘度1.5Pa・s)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (1): (大日本インキ化学工業 (株) 製、EXA-850CRP、エポキシ当量171、25℃での粘度4.5Pa・s)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (2): (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート1001、エポキシ当量470、固形)

・1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂:

(大日本インキ化学工業 (株) 製、HP-4032D、エポキシ当量140、25℃での粘度25Pa・s)

・3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン: (日本化薬 (株) 製、カヤハードA-A)

・3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン: (日本化薬 (株) 製、カヤボンDC-200)

・エポキシ変性ポリブタジエン: (日本石油化学 (株) 製、E-1800-6.5、数平均分子量1800、エポキシ当量250)

・球状溶融シリカ (1): (電気化学工業 (株) 製、FB-30、平均粒径6μm、最大粒径48μm)

・球状溶融シリカ (2): ((株) アドマテックス製、SO-25R、平均粒径0.5μm、最大粒径2μm)

・球状溶融シリカ (3): ((株) アドマテックス製、SO-32R、平均粒径2.0μm、最大粒径8μm)

・球状溶融シリカ (4): (上記の球状溶融シリカ (2) と (3) の混合物 (重量比1:1)、平均粒径1.0μm、最大粒径8μm)

・球状溶融シリカ (5): (電気化学工業 (株) 製、FB-25S、平均粒径17μm、最大粒径75μm)

【0015】

【表1】

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)						
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	100	100	100		100	50
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (1)				100		
1, 6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂						50
3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン	40	40	40	37	32	43
3, 3'-二(5, 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン)					5	
エポキシ変性ポリブタジエン	6	6	6	6	6	6
球状溶融シリカ (1)	340	230	230	340	300	260
球状溶融シリカ (2)	40	160		40		110
球状溶融シリカ (3)					80	
球状溶融シリカ (4)			160			
特性						
組成物粘度 (Pa・s)	20	17	18	30	19	35
パッケージ充填性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
剥離						
硬化後	0	0	0	0	0	0
PCT後	0	0	0	0	0	0
T/C後	0	0	0	0	0	0
クラック						
硬化後	0	0	0	0	0	0
PCT後	0	0	0	0	0	0
T/C後	0	0	0	0	0	0
フィルター沈降 (μm)	24	3以下	3以下	20	10	5

【0016】

\* \* 【表2】

表2

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)						
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	30
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (2)						70
3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン	40	40	40	40	40	40
エポキシ変性ポリブタジエン	6	6		6	6	6
球状溶融シリカ (1)	380	420	230	110		340
球状溶融シリカ (2)		280	160	260		40
球状溶融シリカ (5)					380	
特性						
組成物粘度 (Pa・s)	30	120	17	130	27	125
パッケージ充填性	良好	不良	良好	不良	良好	不良
剥離						
硬化後	0	—	0	—	0	—
PCT後	0	—	8	—	0	—
T/C後	3	—	0	—	4	—
クラック						
硬化後	0	—	0	—	0	—
PCT後	0	—	3	—	0	—
T/C後	5	—	0	—	8	—
フィルター沈降 (μm)	80	—	3以下	—	100	—

【0017】

50 【発明の効果】本発明の液状封止材料で半導体パッケージ

(6)

特開平10-158365

9

10

ジの封止を行うと、流動性・作業性を損なわずに、プレッシャークッカーテストや冷熱サイクルテストにおい

て、剥離・クラックの無い高信頼性の半導体パッケージを得ることができるので、工業的メリットが大きい。